

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-214569

(43) 公開日 平成4年(1992)8月5日

|                                           |               |                              |                     |                 |
|-------------------------------------------|---------------|------------------------------|---------------------|-----------------|
| (51) Int.Cl. <sup>5</sup><br>G 0 3 G 9/08 | 識別記号<br>3 1 1 | 庁内整理番号<br>7144-2H<br>7144-2H | F I<br>G 0 3 G 9/08 | 技術表示箇所<br>3 7 2 |
|-------------------------------------------|---------------|------------------------------|---------------------|-----------------|

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平2-410230

(22) 出願日 平成2年(1990)12月12日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 朝 苗 益 実

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株

式会社熊谷工場内

(74) 代理人 弁理士 森田 寛

(54) 【発明の名称】 磁性トナー

(57) 【要約】

【目的】 本発明は電子写真、静電記録等における静電潜像若しくは磁気記録における磁気潜像を現像するのに使用される磁性トナー、特に製造が容易であり、かつ高画質化の要請に応え得る小粒径の磁性トナーを提供することを目的とする。

【構成】 結着樹脂と磁性材料粉末とを含有する磁性トナーにおいて、結着樹脂と平均粒径1 $\mu$ m以下かつ10～70重量%の磁性材料粉末とを含有する一次粒子の集合体の外表面を、前記結着樹脂と同種類の樹脂からなる被膜によって被覆すると共に、平均粒径を4～8 $\mu$ mに形成する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と磁性材料粉末とを含有する磁性トナーにおいて、結着樹脂と平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下かつ $10\sim 70$ 重量%の磁性材料粉末とを含有する一次粒子の集合体の外表面を、前記結着樹脂と同種類の樹脂からなる被膜によって被覆すると共に、平均粒径を $4\sim 8\mu\text{m}$ に形成したことを特徴とする磁性トナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】 【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録等における静電潜像若しくは磁気記録における磁気潜像を現像するのに使用される磁性トナーに関し、特に製造が容易でありかつ小粒径に形成した磁性トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子写真や静電記録を利用した画像形成法においては、光導電体若しくは誘電体の表面に形成された静電潜像を磁性トナーによって現像し、次いで直接定着するか、若しくはこのトナー像を普通紙などの転写シート上に転写した後に定着して最終画像を得ている。また磁性トナーは、磁気記録媒体上に形成された磁気潜像を現像する場合にも使用されている。

【0003】 磁性トナーを使用する現像方法としては、種々の現像方法が提案されている。例えば特公昭56-2705号公報には、内部に磁石ロールを有しかつ導電性材料からなるスリーブ上に導電性の磁性トナーを保持し、静電潜像の電荷によってスリーブに誘起された静電潜像と逆極性の電荷をトナーブラシの先端に集めて磁性トナーを静電潜像面に付着することが開示されている。しかし導電性の磁性トナーを使用する場合は、磁性トナーの電気抵抗の値が低いので、転写工程を含むいわゆるPPC方式に適用すると、転写画像が不鮮明となる。

【0004】 そこで磁性トナーの電気抵抗値を高めた絶縁性の磁性トナーを使用する現像法が提案されている。例えば特開昭53-31136号公報には、磁性トナーの表面に電気抵抗の値が低くならない程度に導電性粒子を付着させた絶縁性の磁性トナーを使用し、スリーブの高速回転によって磁性トナーを電極に繰り返し接触させ、電極から磁性トナーに電荷を注入する方法が開示されている。しかしこのような非荷電型の磁性トナーにおいては、現像方式を工夫しても一般に磁性トナーが帯電しにくいという難点がある。

【0005】 そこで特開昭55-48754号、同57-45555号公報等を開示されている磁性トナーに荷電制御剤を添加した荷電型の磁性トナーを使用して、磁性トナーをスリーブやドクターブレード等との接触によって摩擦帯電させる方法が提案され、かつ実用化されている。このような荷電型の磁性トナーは磁気ブラシ現像法のみならず、ジャンピング現像法（例えば特公昭58-32375号公報参照）にも使用されている。

【0006】 上記のように磁性トナーにも種々あるが、

2

磁性トナーが結着樹脂と磁性体粒子とを必須の含有成分としている点においては共通している。上記必須の含有成分の一つである磁性体粒子としては、例えば特開昭50-45639号公報に記載されているように、平均粒径が $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 程度の強磁性体、すなわち、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等の鉄酸化物、 $\text{Mn-Zn}$ フェライト、 $\text{Ni-Zn}$ フェライト等のフェライト粉末、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 等の強磁性を示す金属若しくはその合金粉末が使用されている。

【0007】 また通常の場合、上記の強磁性体微粒子のうち、磁性トナー中に分散し易くするためと、磁気特性および色相を向上させる目的から、平均粒径が $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が多用されている。これらの例としては、平均粒径 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ の酸化鉄（ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）を $50\sim 85$ 重量%含有するもの（特公昭53-21656号公報参照）、平均粒径 $300\text{\AA}$ 以下で界面活性剤で被覆したマグネタイトを含有するもの（特開平1-269946号公報参照）等がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 前記のような磁性トナーにおいては、画像濃度が高くしかも地力ブリの少ない画像を得るために、平均粒径が $10\sim 13\mu\text{m}$ となるようにその粒度分布を調整するのが一般的である。しかし最近では高画質化、すなわちきめの細かい画像の形成に対する要求が増しており、このような要求を満足すべく磁性トナーは小粒径化の傾向にある（例えば特開平1-112253号公報参照）。

【0009】 一方磁性トナーを製造する場合には、原材料を加熱混練して冷却後、ターボミル、ジェットミル等によって粉碎するのが通常である。しかしながら、例えば粒径を $9\mu\text{m}$ 以下の微粒子に粉碎するためには、極めて長時間の粉碎作業を要し、生産性が低いと共に、コスト高となるという問題点がある。また小粒径の磁性トナーを製造する手段として、例えば重合法によるものも考えられるが、未だ実用的かつ一般的な製造手段として確立されるに至っていないため、小粒径の磁性トナーを得るためには前記粉碎法に依存せざるを得ないのが現状である。因みに平均粒径を $1\mu\text{m}$ 下げるためには、粉碎時間を約2倍にする必要があり、同 $2\mu\text{m}$ 下げるためには約4倍の粉碎時間を要するとされている。従って従来方法により小粒径の磁性トナーを得るには長時間を要するのみならず、コスト高となるという問題点がある。

【0010】 本発明は上記従来技術に存在する問題点を解決し、製造が容易であり、かつ高画質化の要請に応え得る小粒径の磁性トナーを提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明においては、結着樹脂と磁性材料粉末とを含有する磁性トナーにおいて、結着樹脂と平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下かつ $10\sim 70$ 重量%の磁性材料粉末とを含有する一次粒子の集合体の外表面を、前記結着樹脂と同種類

の樹脂からなる被膜によって被覆すると共に、平均粒径を4~8 $\mu$ mに形成する、という技術的手段を採用した。本発明において、磁性トナーの平均粒径は、重量平均粒径であり、また磁性トナーの粒径は、コールターカウンタモデルTA-II（コールターエレクトロニクス社製）によって測定した値とする。

【0012】本発明における磁性材料粉末としては、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $n\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ （但し、MはBa、Sr、Pbの1種若しくは2種以上、 $n=5\sim6$ ）の1種若しくは2種以上の酸化鉄系の磁性材料粉末を使用することができる。なお上記材料のうちでは、磁気特性、色相の点で $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が望ましい。

【0013】本発明において、磁性材料粉末の平均粒径が1 $\mu$ mを超えると、微小粒径の一次粒子を構成する結着樹脂中への分散状態が不均一となるのみならず、非磁性若しくは弱磁性の一次粒子が出現するため好ましくない。

【0014】次に上記磁性材料粉末の含有量が10重量%未満であると、定着性は向上するものの、磁性トナーの磁力を低下させるため、現像領域において現像ロールの表面から離脱し、地力ブリにより画像を汚すと共に、トナー飛散を惹起するため不都合である。一方上記含有量が70重量%を超えると、現像ロール表面への吸着力が大となり、現像領域において像担持体側への円滑な移行を妨げ、現像性を低下させると共に、後段における定着性を阻害するため好ましくない。

【0015】本発明における結着樹脂としては、公知のトナー用樹脂を使用することができるが、基本的には定着方式に応じて定められる。例えば定着方式が加熱定着方式である場合、スチレン類、ビニルエステル類、 $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、ビニルエーテル類、Nビニル化合物等の単量体を重合させたホモポリマー若しくはこれら単量体を2種以上組合わせて共重合させたコポリマーあるいはそれらの混合物を使用することができる。またロジン変性フェノールホルマリン樹脂、油変性エポキシ樹脂、セルローズ樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル系熱可塑性樹脂等の非ビニル系樹脂、あるいはそれらと前記のようなビニル系樹脂との混合物も使用できる。

【0016】特にオープンによる非接触加熱定着方式の場合には、ビスフェノール型エポキシ樹脂が望ましく、熱ロールによる接触加熱定着方式の場合には、スチレン系樹脂あるいはポリエステル樹脂が好ましい。スチレン系樹脂はスチレン成分が多い程熱ロールに対する離型性が向上する。熱ロールに対する離型性を更に向上させるためには、脂肪酸金属塩類、低分子量ポリオレフィン、天然あるいは合成のバラフィン類を添加することが有効である。

【0017】上記の他、圧力定着方式の場合には、ワッ

クス類、ロジン誘導体、アルキッド類、エポキシ変性フェノール樹脂、シリコン樹脂、アクリル酸またはメタクリル酸と長鎖アルキルメタクリレート、長鎖アルキルアクリレートとの共重合オリゴマー、ポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルキルエーテル共重合体、無水マレイン酸系共重合体等が使用される。

【0018】これらの樹脂は、任意に選定し、また任意に混合して使用できるが、トナーとした場合の流動性を低下させないためには、ガラス転移点が40℃を超える樹脂、若しくは樹脂混合物が有効に使用される。

【0019】本発明においては、必要に応じて上記結着樹脂と共に着色剤、荷電制御剤等の各種材料を使用できる。着色剤としては、例えば、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロームイエロー、キノリンイエロー、デュボンオイルレッド、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、ニグロシン染料等の顔料または染料を使用できる。荷電制御剤としては、例えば、脂肪酸変性ニグロシン染料、トリフェニルメタン系染料、含金属アゾ染料等を使用できる。

【0020】さらに本発明の磁性トナーには、必要に応じて、疎水性シリカ、アルミナ、二酸化チタン等の無機微粉末、ポリテトラフルオロエチレンやポリスチレン等の樹脂微粉末等を添加してもよい。

【0021】上述した磁性材料粉末および結着樹脂を除いた種々の材料の添加量は磁性トナーに要求される電気的特性などに応じて定めればよいが、一般に10重量%以下とすることが望ましい。

【0022】本発明の磁性トナーは、噴霧乾燥法、懸濁重合法等の公知の方法によって製造することができる。例えば、結着樹脂および磁性材料粉末等の原料を混合した後、らいかい機やスプレードライヤー等によって造粒して一次粒子とし、前記結着樹脂と同種類の樹脂を有機溶媒中に溶解させてなる溶液を、スプレードライヤー等によって吹き付け、前記一次粒子の集合体の外表面に被膜を形成すればよい。

【0023】本発明の磁性トナーは、キャリア粒子を使用しない1成分現像剤として使用できるのみならず、フェライトキャリアのような磁性キャリアと混合して2成分現像剤（例えば特公平2-31383号公報参照）としても使用できる。

【0024】

【作用】上記の構成により、磁性トナーの表面は円滑に形成され、従来の粉碎法によるものと比較して流動性が向上するため、小粒径であってもトナー粒子が凝集することなく、高画質の画像を形成することができる。

【0025】

【実施例】スチレン-nブチルメタアクリレートワックス変性共重合体（ $M_w=25$ 万、 $M_n=3$ 万5千）50

%溶液100重量部とマグネタイト（戸田工業製EPT500）55重量部とを配合して混合した後、この混合物をスプレードライヤーに投入して表1に示す粒径の一次粒子の集合体を作成した。次に前記スチレン- $\alpha$ -ブチルメタアクリレートワックス変性共重合体を有機溶媒中に溶解した溶液を作製し、スプレードライヤー中において、前記一次粒子の集合体に吹き付け、その外表面に被膜を形成した。なおこの被膜量は45重量部となるように溶液の濃度を調整する。すなわちスチレン- $\alpha$ -ブチルメタアクリレート変性共重合体とマグネタイトとが重量比で50:50となるようにする。次に得られた上記磁性トナーを分級した後、流動性改質剤として疎水性シリカ（日本アエロジル社製アエロジルR972）1重量部を外添した。

【0026】なお比較例として、上記と同一配合および同一粒径の磁性トナーを、従来公知の粉砕法によって作製した。すなわち配合原料をスーパーミキサーで乾式予備混合した後、加熱ニーダーによって熔融混練し、冷却固化後ジェットミルで粉砕して分級した。分級後前記同様に疎水性シリカを外添して磁性トナーとした。

【0027】表1は上記磁性トナーを使用して形成した画像の評価結果を示す表である。この場合フェライトキャリア（日立金属製KBN-100、平均粒径74~149 $\mu$ m）60重量部と磁性トナー40重量部とを混合した2成分現像剤を使用して現像した。なお現像条件および定着条件は次の通りである。

【0028】すなわち、外径31mmのSUS304製のスリーブの内部に、8極対称着磁を施した円柱状の永久磁石を備え、スリーブ上の磁束密度を650Gとしたマグネットロールを設けた現像装置によりOPC感光体上の静電潜像（表面電位-600~-400V）を現像した。感光体とスリーブとの間隔を0.4mm、トナー規制厚さを0.35mmとし、現像部においてスリーブを感光体と同方向に200r.p.m.で回転させ、永久磁石をスリーブと逆方向に900r.p.m.で回転させた。現像して得られたトナー像は普通紙にコロナ転写し、熱ロール定着した。定着は、表面をPFA樹脂で被覆した加熱ロールとシリコンゴムからなる加圧ロールにより、定着温度を180

℃、定着圧力を線圧で1.0kg/cmとして行った。

【0029】

【表1】

| 粒径<br>( $\mu$ m) | 画像濃度 | 解像度 | カブリ<br>(%) |
|------------------|------|-----|------------|
| 3                | 1.01 | ○   | 3.5        |
| 4                | 1.28 | ○   | 1.8        |
| 6                | 1.30 | ○   | 1.2        |
| 8                | 1.33 | ○   | 0.7        |
| 9                | 1.34 | △   | 0.6        |

【0030】表1から明らかなように、粒径が3 $\mu$ mのものはマグネタイトの分散状態が不均一となり、画像濃度が低いと共に、カブリの発生が認められる。一方粒径が9 $\mu$ mのものは画像濃度の値は良好であるが、粒径が大であるため解像度が低下している。これに対して粒径が4~8 $\mu$ mのものは、画像濃度および解像度が高いと共に、カブリのない高画質の画像が得られていることがわかる。

【0031】次に製造コストについては、従来の粉砕法によるものは、粉砕に長時間を要するため、本発明のものと比較して何れも高く、特に粒径の小なるものにおいてその値の高さが顕著であることが確認された。これは前述のように粒径を1 $\mu$ m下げるためには約2倍の粉砕時間を必要とすることに起因する。

【0032】

【発明の効果】本発明は以上記述するような構成および作用であるから、従来の粉砕法によるものと比較して製造が極めて容易であり、製造コストを大幅に低減することができる。また粒径を極めて小に形成したものであるため、画像濃度および解像度が共に高く、カブリのない高画質の画像を安定して形成することができるという効果がある。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-166965

(43)Date of publication of application : 20.09.1984

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

---

(21)Application number : 58-041193 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.03.1983 (72)Inventor : MORIBE ISAMU  
KUMAGAI YUGO  
IWATOMO KEISUKE

---

## (54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the contamination of a PVC product and the staining of a duplicated image by using a compd. selected from a methacrylic acid, acrylic acid and their esters having a specific glass transition point.

CONSTITUTION: A toner is constituted of a polymer A incorporated therein with one kind of compd. (a) selected from the group consisting of hydroxyalkyl methacrylate, hydroxy alkyl acrylate, acrylic acid, methacrylic acid, glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, methacrylonitrile, and acrylonitrile as a constituting component and a coloring agent B. The component A is the polymer in which 30W70wt% a styrene monomer or methyl methacrylate or both thereof and 10W30wt% one kind among alkyl methacrylate, alkyl acrylate, vinyl ester or vinyl ether are incorporated in addition to said compd. (a) at such a rate to make 100wt% total quantity. Such polymer has good thermal fixability and stability against moisture without sticking of vinyl chloride.